Paris 1972

ORSAY

Série A

N° d'ordre 942

Sujet de la Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION ET L'OXYCHLORATION MENAGEES D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques enregistrée au C.N.R.S. sous le Numéro AO.7087

OXYDATION MENAGEE EN PHASE GAZEUSE. XVI - n-PENTANE, n-HEXANE, i-OCTANE ; CHEMINS REACTIONNELS ET ENTHALPIES DE FORMATION.

par Jean COMBROUX

Soutenue le 28 Avril 1972 à l'Université Paris XI, Centre d'Orsay devant le Jury :

Mr. FREON Président

Mr. JULLIEN

Mr. LEFORT

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

N° 436. — Oxydation ménagée en phase gazeuse.

XVI. — *n*-pentane, *n*-hexane, *i*-octane; chemins réactionnels et enthalpies de formation,

par Jean Combroux et Jean Jullien.

(Laboratoire de chimie structurale organique, Université Paris-Sud, centre d'Orsay, 91.)

(Manuscrit reçu le 12.1.72.)

Après oxydation de ces hydrocarbures on isole et identifie huit produits sur douze dans le cas du *n*-C_5H_{12}, douze produits sur quinze dans le cas du *n*-C_6H_{14} et neuf produits sur onze dans le cas de *i*-C_8H_{18}.

L'évaluation quantitative de ces différentes substances permet de mettre en évidence un degré de spécificité relativement élevé de ces réactions et une formation d'hétérocycles oxygénés à quatre, cinq et six éléments relativement importante.

Un graphe où se trouve portée l'enthalpie de formation des espèces impliquées en fonction des chemins réactionnels permet d'organiser l'ensemble des résultats.

Les études de l'oxydation lente en phase gazeuse des hydrocarbures ont été effectuées selon des méthodes très différentes (3, 5, 21, 23, 27, 28, 30, 32, 33, 38) qui utilisent souvent (21, 27, 29, 30, 32) des systèmes statiques dans lesquels l'hydrocarbure et l'oxygène sont introduits sous faible pression et dans des rapports hydrocarbure/oxygène très variables : 18 (32), 14 (23), 0,75 (30) et 0,33 (21). Les conditions de température et de pression sont aussi très variables [200 à 290°, 100 à 400 mmHg (21); 450°, 760 mmHg (23)].

Dans les cas relativement simples déjà étudiés du néopentane (21), du *n*-pentane (29, 30) et du *n*-hexane (27, 29, 30), l'identification des produits formés, souvent effectuée par chromatographie en phase vapeur, ne fournit pas toujours les résultats quantitatifs qui nous intéressent dans les conditions où nous les recherchons.

Résultats.

Il nous a paru important de réaliser l'oxydation ménagée de trois hydrocarbures aliphatiques types (le *n*-pentane, le *n*-hexane et le triméthyl-2,2,4 pentane) dans des conditions (commentées p. 1801 de la référence 33) permettant d'isoler en quantités importantes les produits primaires d'oxydation (23).

Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode mise au point par l'un de nous, R. Guedj (23) et L. Minkevitch Bonazzola (33). Les résultats ci-après sont relatifs aux conditions suivantes : température 450°, pression 760 mmHg et rapport molaire $(C_nH_{2n} + 2/O_2) = 10$.

Ces produits d'oxydation sont ceux qui sont recueillis à la sortie « lourds » (23) : leurs points d'ébullition sont

Nature et évaluation quantitative des produits formés dans l'oxydation ménagée de n-C_5H_{12}, n-C_6H_{14} et i-C_8H_{18}.

A	Pentane	B %
1	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	
2	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	4
3		1,5
4	cyclopentane	4
5		1,5
6	$H_2C(-CH_2-CH(-CH_3)-O-)CH_2$ *cis + trans*	20
7	$H_2C(-O-CH(-CH_3)-CH_2-)CH_2$	38
8	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$	3
9	$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$	6,5
10	$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	10
11		4
12	$CH_3-CH=CH-CHO$ (*trans*)	5

A	Hexane	B %
1	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	
2	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	≃ 4
3	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$	10
4		< 1
5	$CH_2(-CH_2-CH_2-)CH_2$	< 1
6	$CH_2(-CH_2-CH(-CH_2-)-CH_3)CH_2$	2
7	$H_2C(-CH(-O-CH(-CH_3)-CH_2)-)CH_2$ *cis*	16
8	*trans*	23
9	$H_2C(-CH_2-CH(-O-CH(-CH_2-)-CH_3)-)CH_2$ *cis + trans*	9
10	$CH_2(-CH_2-O-CH(-CH_3)-)CH_2$	12
11	$CH_2(-CH_2-O-CH(-CH_2-CH_3)-)CH_2$	< 1
12		14
13		< 0,5
14	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$	1,2
15	$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	1,5
16	$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	4,5
17	$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	≃ 1

A	*iso*-octane	B %
1	$(CH_3)_3C-CH=CH-CH_3$	< 1
2	$(CH_3)_3C-CH_2-CH(CH_3)_2$	
3	$(CH_3)_3C-CH=C(CH_3)_2$	4
4	$(CH_3)_3C-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	< 1
5	$CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2=C(CH_3)-CH_2$	< 1
6		≃ 2
7	$(H_3C)_2C(-CH_2-O-C(CH_3)_2)-CH_3$	36
8	$(CH_3)_2C(-CH(-C(CH_3)_2)-O-)$	8
9	$(CH_3)_2C(-CH(-CH(-CH_2-CH_3)-O-)-)$ *cis + trans*	3
10	$H_3C-CH(-CH(-C(CH_3)_2)-O-)$ *cis + trans*	31
11	$(H_2C)_2C(-CH(-CH(CH_3)_2)-CH_2-O-)$	9
12		< 3

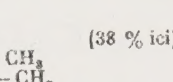
A : n° de la fraction chromatographique.
B : Évaluation quantitative de la fraction d'après l'aire du signal chromatographique.

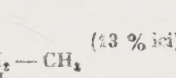
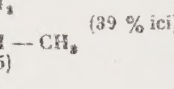
supérieurs, égaux ou très légèrement inférieurs à celui de l'hydrocarbure de départ.

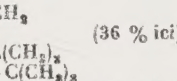
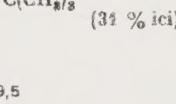
Nous dégagerons trois remarques qui émergent de ces résultats :

— la très grande majorité des produits obtenus dans les conditions que nous avons mises en œuvre *conservent le nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure de départ :* (85 %) pour C_5H_{12}, (97 %) pour C_6H_{14}, (92 %) pour C_7H_{18} ;

— les travaux antérieurs n'avaient signalé *qu'une fraction des produits obtenus ici et en quantités plus faibles :*

pour *n*-C_5H_{12} (réf. 29) :
- pas de dérivé :  (38 % ici)
- 15 % de : (*cis* + *trans*) (20 % ici)

pour *n*-C_6H_{14} (réf. 27, 29) :
- pas de dérivé :  (13 % ici)
- 12 % de :  (*cis* + *trans*) (35) (39 % ici)

pour *i*-C_8H_{18} (réf. 5) :
- 6 % de :  (36 % ici)
- 5,5 % de :  (31 % ici)

— bien que ces réactions radicalaires soient très peu spécifiques et que l'existence de plusieurs types de carbone et d'hydrogène ne simplifie pas à priori la situation de ce point de vue, dans les conditions où nous avons procédé *nous avons obtenu :*

pour C_5H_{12}, 58 % *sous forme de deux produits* (38 % de méthyl-2 tétrahydrofuranne et 20 % de diméthyl-2,4 oxétane, *cis* + *trans*),

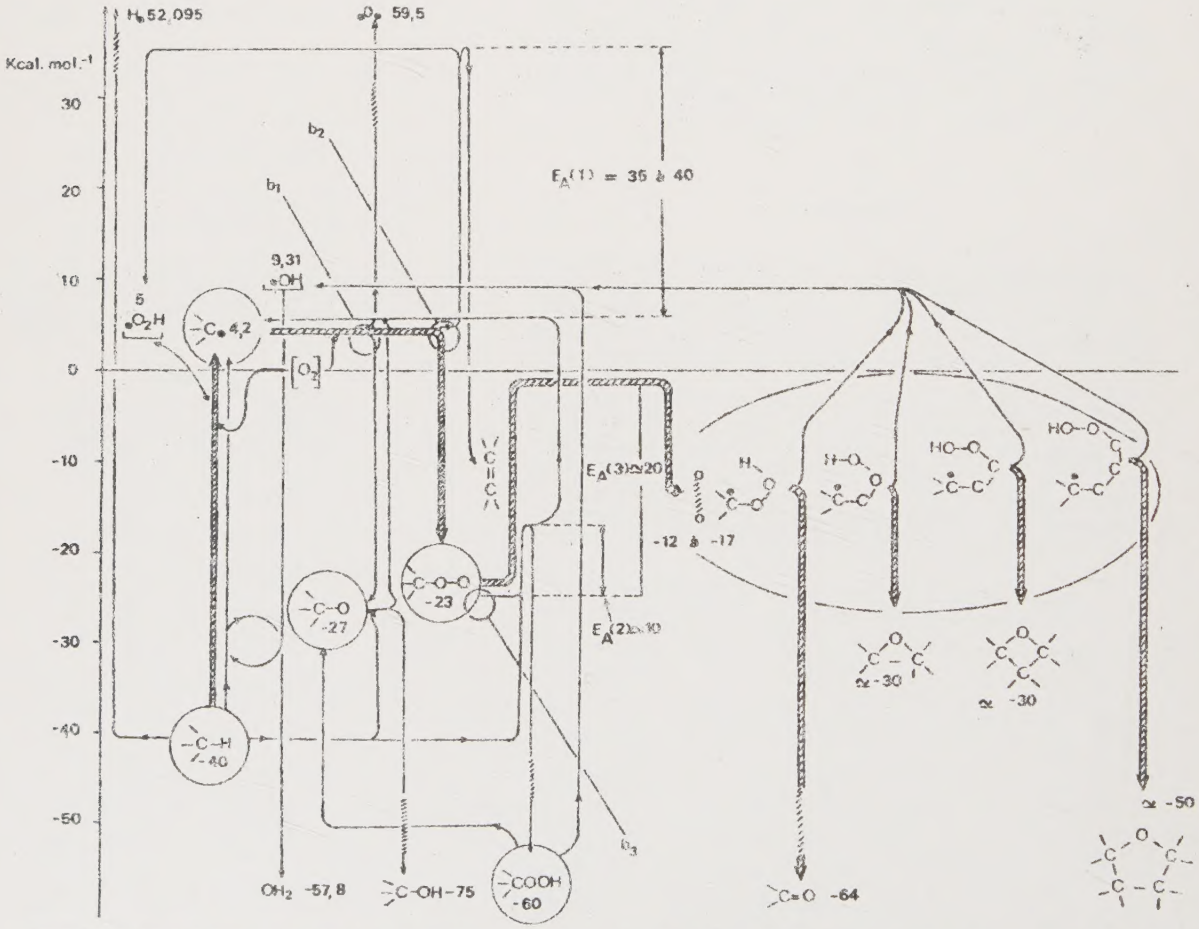
pour C_6H_{14}, 65 % *sous forme de dérivés tétrahydrofuranniques et tétrahydropyranniques* (39 % de diméthyl-2,5, tétrahydrofuranne (*cis* + *trans*), 13 % d'éthyl-2, tétrahydrofuranne, 13 % de méthyl-2, tétrahydropyranne),

pour C_8H_{18}, 67 % *sous forme de deux produits* (36 % de détraméthyl-2,2,4,4, tétrahydrofuranne et 31 % de tertiobutyl-2 méthyl-3 oxétanes).

Dans les conditions décrites et pour ces produits il se forme donc, avec une spécificité relativement importante, une proportion assez élevée et inattendue d'hétérocycles oxygénés à quatre, cinq et six éléments.

Discussion.

Les résultats ci-dessus, comme ceux de mémoires précédents (notamment 23 et 33) suggèrent d'organiser l'ensemble dans un graphe énergie/chemin réactionnel : graphe où seront portées en ordonnée les enthalpies de formation des espèces impliquées (hydrocarbures et dérivés homologues, hydroperoxydes, radicaux peroxydes



Enthalpies de formation mesurées ou évaluées des espèces non dégradées impliquées dans l'oxydation du *n*-hexane. Chemins réactionnels probables dans cette oxydation.

Valeurs mesurées (littérature) *ou évaluées* (*) (voir texte) *des enthalpies d*

R	(I) $\Delta H_f^\circ(RH)$ (Litt.)	(II) $\Delta H_f^\circ(R)$ (Litt.)	(III) $D(C-H)$ (Litt. + év.)	(IV) $\Delta H_f^\circ(ROOH)$ (Litt. + év.)	(V) $\Delta H_f^\circ(ROO)$ (Litt. + év.)
H	0	52,095 ± 0,02 (36)		— 32,5 ± 1 (36)	5,0 ± 1 (8)
CH_3	— 17,88 ± 0,2 (36)	33,2 ± 2 (36)	101 ± 2 (12)	— 32,1 ± 1 (24)	6,0 ± 3 (*c*)
C_2H_5	— 20,24 ± 0,2 (36)	25,0 ± 2 (36)	96 ± 4,5 (12)	— 40,2 ± 1 (24)	— 2 ± 3 (*c*)
n-C_3H_7	— 24,82 ± 0,2 (36)	22,0 ± 2 (2)	p. 99,5 ± 1 (12) s. 94 ± 1	— 45,2 ± 1 (24)	— 7 ± 3 (*c*)
i-C_3H_7	— 24,82 ± 0,2 (36)	16,8 ± 2 (1)	p. 99,5 ± 1 (12) s. 94 ± 1	— 49,3 ± 1 (24)	— 11 ± 3 (*c*)
n-C_4H_9	— 30,15 ± 0,2 (4)	18,5 ± 2 (2)	p. 101 ± 2 (12) s. 95 ± 2	— 50,7 ± 1 (*b*)	— 14 ± 3 (*c*)
s-C_4H_9	— 30,15 ± 0,2 (4)	12,4 ± 1 (31)	p. 101 ± 2 (12) s. 95 ± 2	— 52,7 ± 1 (*b*)	— 15 ± 3 (*c*)
n-C_5H_{11}	— 35,0 ± 2 (4)	9,1 ± 2 (4)	p. 101 ± 2 (*a*) s. 95 ± 2	— 56,2 ± 1 (*b*)	— 19 ± 3 (*c*)
n-C_8H_{18}	— 39,9 ± 2 (4)	4,2 ± 2 (4)	p. 101 ± 2 (*a*) s. 95 ± 2	— 60,0 ± 1 (24)	— 23 ± 3 (*c*)
$C_6H_5CH_3$	11,95 ± 0,2 (4)	37,5 ± 2 (4)		— 9,8 ± 4 (*b*)	47,7 ± 6 (*c*)
C_6H_6	19,8 ± 2 (4)	72 ± 2 (9)			

(*) *Notes sur les indéterminations attachées aux résultats :* Les chiffres provenant des réf. 4 et 36 ont été assortis de la limite supérieure de l'évaluation des erreurs possibles (cf. réf. 4 : « ...les valeurs tabulées sont généralement notées de telle sorte que l'incertitude globale se situe entre 2 et 20 unités du dernier chiffre... »). Pour les autres on a reporté l'indétermination indiquée dans la publication originale; ou une évaluation raisonnable de celle-ci lorsqu'elle n'était pas indiquée.

év. : évaluation; Litt. : littérature; (entre parenthèse) : références.

(III*a*) : détails sur l'évaluation, selon réf. 12.

et hydroperoxydes, cétones et hétérocycles, radicaux alcoxy oléfines), et en abscisse la succession des produits telle qu'elle est suggérée par les résultats expérimentaux.

Les enthalpies de formation de ces espèces, extraites (ou évaluées à partir) de la littérature sont données dans le tableau ci-dessus. Le graphe n'est réalisé que dans le cas du *n*-hexane (le *n*-pentane et l'*n*-octane conduiraient — à une translation près d'une partie des ordonnées — à une représentation analogue).

Même en le limitant aux premiers produits formés, non dégradés, ce graphe n'est pas très simple, ce qui est inévitable compte tenu de la complexité de la situation à illustrer.

Il met toutefois nettement en évidence :

— les produits et intermédiaires principaux,

— le cheminement principal — en flèche grasse — vers les produits observés,

— le rôle considérable joué par le radical peroxyde $\equiv C - O - O\cdot$.

Il montre aussi, par rapport au cheminement principal, les ramifications facilement empruntées par le processus réactionnel, à travers lesquelles les produits s'évacuent si l'on contrôle insuffisamment les conditions de la réaction :

— en b_1, la libération d'atome d'oxygène, associée à une ramification de chaîne, dépendant de — et entraînant — une élévation importante de température (28);

— en b_2 la voie de l'« intermédiaire oléfinique » de KNOX (7, 16, 22, 26) qui est souvent revendiquée comme devant être substituée à celle de l'« isomérisation de SEMENOV » (6) (voie principale, en flèches grasses ici); le graphe suggère que les deux voies sont empruntées concurremment mais la connaissance insuffisante des énergies d'activation $E_a(1)$ et $E_a(3)$ ne permet pas de préciser davantage leurs importances relatives (16, 25, 6, 34);

— en b_3 la voie intermoléculaire (par opposition à la voie principale, intramoléculaire) qui conduit finalement à l'alcool et qui est rendue d'autant plus étroite que la pression partielle est plus faible.

Il ne met pas en évidence d'autres ramifications, importantes mais relatives à des produits de dégradation; et par conséquent non reportés ici par souci d'allégement comme par exemple : la possibilité d'obtenir une oléfine de dégradation à partir de

$$HO - O - C - C - \dot{C} \quad (\rightarrow .OH + O = C\langle + \rangle C = C\langle),$$

cf. notamment références 21 et 23; ou une oléfine non dégradée à partir de

$$HO - O - \dot{C} - C \quad (\rightarrow HO. + \rangle C = C\langle);$$

cf. notamment références 21 et 23.

On peut supposer toutefois que, même ainsi limité, ce graphe fournit une bonne base pour préciser et approfondir l'étude des chemins réactionnels ainsi que pour étudier l'amélioration de ces réactions d'oxydation en vue d'objectifs synthétiques.

formation (ΔH°_f) et des énergies de liaison [D(C — H)] des espèces indiquées.

(VI) ΔH°_f[R'CH(CH$_3$)$_n$OOH] (év.)	(VII) ΔH°_f(>C=O) (Litt.)	(VIII) ΔH°_f(>O) (Litt. + év.)	(IX) ΔH°_f(RO.) (Litt. + év.)	(X) ΔH°_f(ROH) (Litt. + év.)	(XI) ΔH°_f(>C=C<) (Litt.)
			9,31 ± 0,2 (36)	— 57,796 ± 0,02 (36)	
	— 28,0 ± 2 (36)		— 0,5 ± 0,1 (10)	— 47,96 ± 0,2 (36)	
3,7 ± 0,2 (*d*)	— 38,7 ± 0,2 (36)	— 12,58 ± 0,2 (36)	— 8,5 ± 2 (14)	— 56,19 ± 0,2 (36)	12,49 ± 0,2 (36)
2,2 ± 0,2 (pri) (*d*)	— 48,7 ± 2 (36)	— 22,0 ± 1 (15) (-1, -2)	— 12,51 ± 2 (*f*)	— 62,3 ± 1 (20)	4,88 ± 0,2 (4)
— 3,3 ± 0,2 (sec) (*d*)		— 24,0 ± 1 (-1, -3)			
— 1,9 ± 0,2 (pri) (*d*) — 7,4 ± 0,2 (sec) (*d*)	— 51,8 ± 2 (4)	— 22,0 ± 1 (15)	— 16,61 ± 2 (*f*)	— 65,6 ± 1 (20)	4,88 ± 0,2 (4)
— 1,8 ± 0,2 (pri) (*d*) — 7,8 ± 0,2 (sec) (*d*)	— 52,7 ± 2 (4)	— 43,08 ± 0,5 (13) (THF -1, -4)	— 18,01 ± 2 (*f*)	— 66,5 ± 1 (17)	— 0,03 ± 0,02 (4)
— 3,3 ± 0,2 (pri) (*d*) — 9,8 ± 0,2 (sec) (*d*)	— 58,4 ± 1 (19)	— 33,1 ± 3 (*e*) (-1, -2)	— 20,01 ± 2 (*f*)	— 71,2 ± 6 (*g*)	— 1,67 ± 0,2 (*cis*) (4) — 2,67 ± 0,2 (*trans*)
— 8,3 ± 0,2 (pri) (*d*) — 13,3 ± 0,2 (sec) (*d*)	— 58,8 ± 1 (8)	— 52,0 ± 2 (13) (THP -1, -5)	— 23,31 ± 2 (*f*)	— 71,4 ± 6 (*g*)	— 5,0 ± 3 (4)
— 12,1 ± 0,2 (pri) (*d*) — 17,1 ± 0,2 (sec)	— 63,7 ± 1 (8)	— 60,8 ± 4 (*e*) (-1, -5)	— 27,31 ± 2 (*f*)	— 75,2 ± 6 (*g*)	— 9,96 ± 0,2 (4)
	— 10,5 ± 1 (11)		22,90 ± 2 (*f*)	— 25,0 ± 3 (18)	
				— 23,05 ± 0,15 (18)	

(IV*b*) : détails sur l'évaluation, selon réf. 12 et 25.
(V*c*) : détails sur l'évaluation, selon réf. 12.
(VI*d*) : détails sur l'évaluation, selon réf. 12.
(VIII*e*) : détails sur l'évaluation, selon réf. 37.
(IX*f*) : détails sur l'évaluation, selon réf. 12 et 25.
(X*g*) : détails sur l'évaluation, selon réf. 12.

Partie expérimentale.

Chaque série de produits lourds (température 450 °C, p = 760 mmHg, rapport molaire $RH/O_2 = 10$; appareillage référence 23 et 33) a été analysée par chromatographie en phase vapeur puis distillée soigneusement. Les fractions de distillation ont été analysées par la même méthode et les produits ont été purifiés par chromatographie préparative en phase vapeur.

Chaque produit purifié est analysé sur plusieurs types de colonnes analytiques (Ucon Polar 50 HB 2000, 20 %, 3,5 m, 3 mm; phényl diéthanol amine succinate 20 %, 3,4 m, 3 mm) et préparatives (Ucon Polar 50 HB 2000, 30 %, 3,8 m, 9 mm; Silicone SE 30, 20 %, 3,6 m, 9 mm).

L'attribution d'une formule à chacun des produits est réalisée à partir des méthodes spectrographiques habituelles : spectrométrie de masse, spectrométrie RMN et spectrométrie infrarouge.

Les résultats obtenus sont résumés dans un tableau ci-dessus. Ils sont relatifs à la même colonne (Ucon Polar 50 HB 2000, 20 % sur Fire Brick 45/60) utilisée à 75° pour n-C_6H_{12}, 80° pour n-C_6H_{14} et 105° pour i-C_8H_{18}.

Bibliographie.

(1) D. P. Stevenson, *Dis. Farad. Soc.*, 1951, **10**, 35.
(2) M. Szwarc, *Dis. Farad. Soc.*, 1951, **10**, 336.
(3) M. Bailey et R. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A **212**, 311.
(4) F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun et G. C. Pimentel, Selected values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, *Amer. Petroleum Inst. Research* Project 44, Pittsburg, 1953.
(5) F. Rust et D. O. Collamer, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 1055.
(6) M. N. Semenov, *Akad. Nauk., Otdel. Khim. Nauk.*, 1954, p. 95.
(7) J. H. Knox et R. G. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **224**, 151.
(8) S. N. Foner et R. L. Hudson, *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1364.
(9) M. Szwarc, *Chem. Rev.*, 1956, **47**, 75.
(10) P. Gray, *Trans. Faraday. Soc.*, 1956, **52**, 344.
(11) F. Glaser et H. Ruland, *Chem. Eng. Techn.*, 1957, **29**, 772.
(12) T. L. Cottrell, *The Strength of Chemical Bonds*, Butterworth, 1958, p. 194.
(13) R. C. Cass, S. E. Fletcher, C. T. Mortimer, H. D. Springall et T. R. White, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 1404.
(14) P. Gray et A. Williams, *Chem. Rev.*, 1959, **59**, 243.
(15) P. Gray et A. Williams, *Trans. Faraday. Soc.*, 1959, **55**, 760.
(16) A. D. Kirk et J. H. Knox, *Proc. Roy. Soc.*, 1959, A **251**, 384.
(17) H. A. Skinner et A. Snelson, *Trans. Faraday. Soc.*, 1960, **56**, 1776.
(18) R. J. Andon, D. P. Biddiscombe, J. Cox, R. Handley, D. Harrop, E. F. Herrington et J. F. Martin, *J. chem. Soc.*, 1960, p. 5246.
(19) J. K. Nickerson, K. A. Kobe et J. J. Mc Ketta, *J. phys. Chem.*, 1961, **65**, 1037.
(20) R. R. Berneckeb et F. A. Long, *J. chem. Phys.*, 1961, **53**, 33.
(21) A. P. Zeelenberg, *Rec. Trav. Chim.*, 1962, **81**, 720.
(22) J. H. Knox et C. H. Wells, *Trans. Faraday. Soc.*, 1963, **59**, 2781.
(23) R. Gurdj et J. Jullien, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 1501.
(24) S. W. Benson, *J. chem. Phys.*, 1964, **40** (4), 1007.

(25) J. H. KNOX, *Combustion and Flame*, 1965, **9**, 297.
(26) J. HAY, J. H. KNOX et J. M. C. TURNER, *Tenth Symposium (Inter) on Combustion*, Pittsburgh, 1965, p. 361.
(27) C. F. CULLIS, A. FISH, M. SAEED et D. L. TRIMM, *Proc. Roy. Soc.*, 1965, A **285**, 402.
(28) R. I. SOLOUKHIN, *Tenth Symposium (Inter) on Combustion*, Pittsburgh, 1965, p. 521.
(29) M. SAEED, *Thesis*, Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College, London, 1966.
(30) D. L. TRIMM et M. SAEED, *Combustion and Flame*, 1966, **10**, 311.
(31) J. A. KERR, *Chem. Rev.*, 1966, **66**, 465.
(32) S. H. CHEN, Y. K. NSU, H. E. LU et J. H. HU, *Hua Hsueh Pao*, 1966, **32**, 1.
(33) J. JULLIEN et L. MINKEVITCH-BONAZZOLA, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 1801.
(34) A. FISH, *Proc. Roy. Soc.*, 1967, A **298**, 204.
(35) M. J. C. MIHAILOVIC, R. I. MARUZIC, L. J. ZIGIC-MARUZIC, J. BOSNJAK et Z. CEKOVIC, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 215.
(36) D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, V. B. PARKER, I. HALOW, S. M. BAILEY et R. H. SCHUMM, N. B. S. Techn. Note, 270-3, U.S. Government Printing Office, Washington, 20402, 1968.
(37) J. L. FRANKLIN, J. C. DILLARD, H. M. ROSENSTOCK, J. T. HERRON, K. DRAXL et F. H. FIELD, N. B. S. Washington, 1969.
(38) B. L. MOLDASKII et V. Y. TSYSKOVSKII, *Khim. Technol. Toyl. Masel*, 1971, **16** (6), 9.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550019_0010